

(書誌+要約+請求の範囲)

(19)【発行国】日本国特許庁(JP)
(12)【公報種別】特許公報(B2)
(11)【特許番号】第2576886号
(24)【登録日】平成8年(1996)11月7日
(45)【発行日】平成9年(1997)1月29日
(54)【発明の名称】易接着性フィルム
(51)【国際特許分類第6版】

C08J 7/04
C09D133/04 JDC
// B05D 7/24 302
B32B 27/08
27/30

【FI】

C08J 7/04
C09D133/04 JDC
B05D 7/24 302 P
B32B 27/08
27/30

【請求項の数】9

【全頁数】8

(21)【出願番号】特願昭63-147996
(22)【出願日】昭和63年(1988)6月17日
(65)【公開番号】特開平2-3432
(43)【公開日】平成2年(1990)1月9日
(73)【特許権者】
【識別番号】999999999
【氏名又は名称】株式会社興人
【住所又は居所】東京都港区新橋1丁目1番1号
(72)【発明者】
【氏名】一木 信
【住所又は居所】熊本県八代市興国町2-4
(72)【発明者】
【氏名】森山 民男
【住所又は居所】熊本県八代市島田町1058
(72)【発明者】
【氏名】谷口 了
【住所又は居所】熊本県八代市横手町1660
【審査官】井出 隆一
(56)【参考文献】
【文献】特開 昭58-101122(JP, A)

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】A:エポキシ基との架橋反応に寄与する官能基を有し、ガラス転移点が40℃以上の水溶性アクリル酸エステル共重合体もしくは水溶性メタクリル酸エステル共重合体98～50重量部、B:水溶性ポリエポキシ化合物2～50重量部、C:平均粒子径が0.2～1.0μmの微粒子0.1～1.0重量部を主成分とする水性塗工剤を、乾燥後の塗布量が0.01～1.0g/m²となるようにプラスチックフィルムの少なくとも片面に塗布した易接着性フィルム。【請求項2】A:エポキシ基との架橋反応に寄与する官能基を有し、ガラス転移点が40℃以上の水溶性アクリル酸エステル共重

合体もしくは水溶性メタクリル酸エステル共重合体98～50重量部、B:水溶性ポリエポキシ化合物2～50重量部、C:平均粒子径が0.2～1.0 μ mの微粒子0.1～1.0重量部を主成分とする水性塗工剤を、乾燥後の塗布量が0.01～1.0g/m²となるようにプラスチックフィルムの少なくとも片面に塗布した易接着性フィルムと他の層を積層した複合フィルム。

【請求項3】プラスチックフィルムが二軸延伸ポリアミドフィルムであることを特徴とする請求項1に記載された易接着性フィルム。

【請求項4】プラスチックフィルムが二軸延伸ポリエステルフィルムであることを特徴とする請求項1に記載された易接着性フィルム。

【請求項5】プラスチックフィルムが二軸延伸ポリプロピレンフィルムであることを特徴とする請求項1に記載された易接着性フィルム。

【請求項6】プラスチックフィルムが二軸延伸ポリアミドフィルムであることを特徴とする請求項2に記載された複合フィルム。

【請求項7】プラスチックフィルムが二軸延伸ポリエステルフィルムであることを特徴とする請求項2に記載された複合フィルム。

【請求項8】プラスチックフィルムが二軸延伸ポリプロピレンフィルムであることを特徴とする請求項2に記載された複合フィルム。

【請求項9】他の層がプラスチックフィルムであることを特徴とする請求項6～8のいずれか1項に記載された複合フィルム。

詳細な説明

【発明の詳細な説明】

(産業上の利用分野)

本発明は易接着性フィルムに関する。更に詳しくは印刷インキ、金属蒸着、他フィルムとのラミネート及びその他の塗工剤との接着性、特に湿潤下における接着性が改良された易接着性フィルムに関する。

(従来技術)

プラスチックフィルムは透明性、物理的強度、化学的安定性、機械適性、防湿性及びガスバリアー性等に優れ、包装用途等に多用されている。しかしながらプラスチックフィルムが何の表面加工処理もなされずに使用されることは少なく、通常、印刷、金属蒸着、他フィルムとのラミネートあるいは塗工剤の塗布等複合化されて使用されている。従来より、接着性改良のためコロナ放電処理、低温プラズマ処理、火炎処理、クロム混酸処理等の表面処理が施されていた。

(発明が解決しようとする課題)

上記のように接着改良のための表面処理が施されても印刷インキ、金属蒸着、他フィルムとのラミネート及びその他の塗工剤との接着性、特に湿潤下の接着性は不十分なものであった。例えば、ラミネートされた複合フィルムを製袋し、食品等を充填してボイル殺菌もしくはレトルト殺菌すると接着性が低下してボイル槽あるいはレトルト釜中で破袋するという事故が頻発するという問題点があった。

(課題を解決するための手段)

本発明者は前記問題点を解決すべく鋭意検討した結果、特定の塗工剤を塗布することにより、フィルム原反の透明性、すべり性、耐ブロッキング性を低下させることなく印刷インキ、金属蒸着、ラミネートフィルム及び塗工剤等との接着性、特に湿潤下での接着性を大巾に改良できることを見出し、本発明に到達したものである。

すなわち、本発明は

(1) A:エポキシ基との架橋反応に寄与する官能基を有し、ガラス転移点が40℃以上の水溶性アクリル酸エステル共重合体もしくは水溶性メタクリル酸エステル共重合体(以下、本発明に用いる(メタ)アクリル酸エステル共重合体という)98～50重量部、B:水溶性ポリエポキシ化合物2～50重量部、C:平均粒子径が0.2～1.0 μm の微粒子0.1～1.0重量部を主成分とする水性塗工剤を、乾燥後の塗布量が0.01～1.0 g/m^2 となるように、プラスチックフィルムの少なくとも片面に塗布した易接着性フィルム及び、その塗工面に他のフィルム、印刷、蒸着層を設けた複合フィルムに関する。

本発明に用いる(メタ)アクリル酸エステル共重合体はそのガラス転移点が40℃以上でなければならない。ガラス転移点が40℃未満のものは水溶性ポリエポキシ化合物で架橋・硬化させるために塗工後ロール状に巻き取り、30～60℃で熟成する際ブロッキングが発生し、密着の跡形が残り透明斑となり、更に激しい場合には巻戻せず、むりに巻き戻すとフィルムが破断するので好ましくない。

本発明に用いる(メタ)アクリル酸エステル共重合体はアクリル酸エステル類及び／又はメタクリル酸エステル類等からなる主モノマーと、エポキシ基と架橋反応に寄与する官能基を有するコモノマーとを必須成分とし、その他に希望により更に前記のモノマーと共重合し得る中性モノマーとを共重合することにより得られる。

前記の主モノマーのうちアクリル酸エステル類としては例えばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸 n -プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸 n -ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸 t -ブチル、アクリル酸2エチルヘキシル等、又、メタアクリル酸エステル類としてはメタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸 n -プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸 n -ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸 t -ブチル、メタクリル酸2エチルヘキシル等が挙げられる。

又、前記のコモノマーとしてはアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、マレイン酸モノエステル、フマル酸モノエステル等の α 、 β -不飽和カルボン酸類、メタクリル酸2ヒドロキシエチル、ポリエチレングリコールモノメタクリレート等のヒドロキシ化合物、メタクリル酸グリシジル、アリルグリシジルエーテル等のエポキシ化合物、アリルアミン、 N,N -ジメチルアミノエチルアクリレート、 N,N -ジメチルアミノプロピルアクリルアミド等のアミン類、 N -メチルアクリルアミド等のアミド類、無水マレイン酸等の酸無水物などが挙げられるがこれらに限定されるものではない。これらのモノマーの官能基はポリエポキシ化合物との架橋、プラス

チックフィルムとの接着性等に寄与する。

又、前記の共重合し得る中性モノマーとしてはスチレン、 α メチルスチレン等のスチレン類、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のアクリロニトリル類、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等の脂肪酸ビニルエステル類、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル等のビニルアルキルエーテル類、エチレン、プロピレン、1-ブテン等の α オレフィン、塩化ビニル、塩化ビニリデン等が挙げられるがこれに限定されるものではない。

本発明に用いる(メタ)アクリル酸エステル共重合体はその限定の通り水溶性でなければならない。有機溶剤溶液では引火爆発の危険性、急性、慢性の中毒及び高価な有機溶剤を使用することによるコストアップ等の問題点があり、本発明においては水系塗工剤を用いるのに特徴がある。しかし水溶性を付与するために必要最小限の有機溶剤を使用してもよい。

前記の共重合体が水性分散液の場合は水溶液に比べて成膜性に劣り、接着性、耐水性、耐溶剤性に問題点があるので、酸或いは塩基の添加等により水溶化してから用いるのが好ましい。この際、用いる水性分散液は乳化剤を用いないで乳化したものが好ましい。

また、少量の水溶性有機溶剤を使用して溶液重合したものは有機溶剤溶液に酸または塩基を添加することにより水溶化して用いる事もできるが、水溶化の方法はこれらに限定されるものではない。

本発明に用いる(メタ)アクリル酸エステル共重合体の分子量は5,000以上100,000以下が好ましい。分子量が5,000未満であると耐水性、耐溶剤性、耐擦傷性が劣り、分子量が100,000を越えると水溶化が困難になり、かつ粘度も上昇し取扱いが困難になる。ここでいう分子量とはGPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)によるポリメタクリル酸メチルホモポリマー換算の重量平均分子量を指す。

本発明に用いるB:水溶性ポリエポキシ化合物は水への溶解性があり、2個以上のエポキシ基を有する化合物であり、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール等のグリコール類1モルとエピクロロヒドリン2モルとのエーテル化によって得られるジエポキシ化合物、グリセリン、ポリグリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール等の多価アルコール類1モルとエピクロロヒドリン2モル以上とのエーテル化によって得られるポリエポキシ化合物、フタル酸テレフタル酸、シュウ酸、アジピン酸等のジカルボン酸類1モルとエピクロロヒドリン2モルとのエステル化によって得られるジエポキシ化合物等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。

これらポリエポキシ化合物は本発明に用いる(メタ)アクリル酸エステル共重合体の架橋性官能基と架橋し、塗膜の耐水性、耐溶剤性を向上せしめ、更にはプラスチックフィルムとの接着性にも寄与する。

本発明において使用される微粒子は平均粒子径が $0.2 \sim 1.0 \mu\text{m}$ の微粒子が使用され、好ましくは真球状の微粒子が用いられる。真球状微粒子とはその電子顕微鏡写真に於いて短径/長径が0.90以上であることを言う。微粒子が真球状の場合耐ブロッキング性、すべり性への効果がすぐれ、また、透明性の低下が少ないため好ましい。又、平均粒子径が $0.2 \mu\text{m}$ 未満だと耐ブロッキング性、すべり性に効果がない。平均粒子径が $1.0 \mu\text{m}$ を越えると印刷適性が低下する。特に写真版印刷の場合、ハイライト部分でのインキ抜けが発生する。微粒子は無機系でも有機系でも良いが、製造工程中に変形して効果を失なわない耐熱性が必要である。

これらの微粒子は、本発明に用いる(メタ)アクリル酸エステル共重合体とポリエポキシ化合物との架橋を促進させるために塗工後ロール状に巻き取り $30 \sim 60^\circ\text{C}$ で熟成する際の耐ブロッキング剤、及び巻き取り、印刷、金属蒸着、ラミネート、塗工等の後加工工程での適度のすべり性を付与するすべり剤の機能を有する。

以上に説明した本発明に用いる(メタ)アクリル酸エステル共重合体(A)と、水溶性ポリエポキシ化合物(B)との配合比率A/Bの比率は98/2 \sim 50/50であることが好ましい。A/Bの比率が98/2より大きいと架橋密度が減少し、耐水性、耐溶剤性、接着性が劣る。逆にA/Bの比率が50/50より小さくなると熟成中のブロッキングが問題点として残る。

又、前記の微粒子(C)の配合量は前記の本発明に用いる(メタ)アクリル酸エステル共重合体(A)及び水溶性ポリエポキシ化合物(B)の合計量(A+B)との比率としてC/(A+B)は0.1/100 \sim 1/100であることが好ましい。この比率が0.1/100より小さいと耐ブロッキング性、すべり性に効果が不十分であり、逆に1/100より大きくしても効果は変わらず経済的に不利である。

以上の様に本発明に用いる(メタ)アクリル酸エステル共重合体、水溶性ポリエポキシ化合物及

び微粒子を主成分とした水性塗工剤の塗布厚は乾燥後の重量換算で $0.01 \sim 1.0 \text{ g/m}^2$ が好ましく、 $0.02 \sim 0.3 \text{ g/m}^2$ あることが更に好ましい。 0.01 g/m^2 未満であると耐水性、接着性が不十分である。逆に 1.0 g/m^2 以上塗布してもそれ以上性能の向上は認められずコストアップとなり好ましくない。

前記水性塗工剤を塗工するプラスチックフィルムとしては限定はないが、実用的には印刷、金属蒸着、ラミネート、コーティングに多用されるのは少なくとも一軸に延伸された延伸フィルムに適用する場合が期待される。その中でも二軸延伸ポリアミド(以下、BOPAと略す)フィルム、二軸延伸ポリエステル(以下、BOPEstと略す)、フィルム、二軸延伸ポリプロピレン(以下、BOPPと略す)フィルムはボイル殺菌、レトルト殺菌用途に使用されるが、従来のような処理をしたものを使うと接着性、特に湿潤下での接着性が不十分であったが、これらのフィルムに本願発明のような特殊な塗工処理を施したものはフィルムとして接着性を示す。

プラスチックフィルムに印刷、金属蒸着、ラミネート、コーティングされるのは片面とは限らない。例えばBOPP/BOPA/無延伸ポリプロピレンフィルム(以下、CPPと略す)のようなラミネートフィルムの場合、その中心層のBOPAに着目すると、その両面にラミネート加工されており、BOPAの両面に前述水性塗工剤を塗布するのが好ましい。

これらの各プラスチックフィルムの塗工面には希望により、又は、必要に応じて、濡れ性、接着性向上のためにあらかじめコロナ放電処理、低温プラズマ処理、火炎処理、クロム混酸処理等を施してもよい。

プラスチックフィルムに水性塗工剤を塗布する方法は、プラスチックフィルムの製膜・延伸工程中(すなわち未延伸、一軸延伸の後、二軸延伸後で熱固定の前、熱固定の後など:以下インラインと略称する。)、または一旦巻き取った後(以下、オフラインと略称する。)に塗工することができる。コーターヘッドは既知のものが使用でき、例えば、グラビアコーター、スクウィズコーター、メイヤーバーコーター、キスコーター、リバーズロールコーター等が挙げられる。

塗布後の乾燥方法としては、熱風乾燥器、赤外線乾燥器、マイクロウェーブ乾燥器による方法が使用できる。乾燥温度はポリエポキシ化合物での架橋反応のために例えば $80^\circ\text{C} \sim 250^\circ\text{C}$ の範囲でフィルムの融点などを考慮して適宜選択されるが、支障がない限り高い方が好ましい。乾燥後更にポリエポキシ化合物との架橋反応を完結させるため、ロール状に巻き取り $30 \sim 60^\circ\text{C}$ で熟成するのが好ましい。 30°C 未満だと効果発現に長時間を要し実用的ではない。 60°C を越えるとブロッキング及びフィルムの平面性悪化等の問題が発生する。

(作用及び効果)

本発明による易接着性フィルムは、プラスチックフィルムの表面にA:エポキシ基との架橋反応に寄与する官能基を有し、ガラス転移点が 40°C 以上の水溶性アクリル酸エステル共重合体もしくは水溶性メタクリル酸エステル共重合体、B:水溶性ポリエポキシ化合物及びC:平均粒子径が $0.2 \sim 1.0 \mu\text{m}$ の微粒子から成る水性塗工剤を塗布・乾燥したものであり、耐ブロッキング性、すべり性、透明性、印刷インキ・金属蒸着・ラミネート・その他の塗工剤との接着性、特に湿潤下においても接着性が優れており、ボイル殺菌、レトルト殺菌及び水物包装用途に最適のフィルムである。

(実施例)

以下実施例にて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、本実施例中の評価方法は次のとおりである。

1.ガラス転移点(T_g)

水溶性共重合体の乾燥粉末をセイコー電子工業(株)製のDSC200装置を用いて測定した。

2.平均粒子径

(株)日科機製のコールターカウンターTA-IIを用いて測定した。

3.耐ブロッキング性

熟成前の塗工フィルムを塗工面・非塗工面が向い合うように重ね合わせ 50°C で24時間

270 g/Cm^2 の荷重を加える。室温に放冷後、以下のように判断する。

1級:力を加えなくともフィルムは1枚1枚に分かれる。

2級:弱い力を加えるとフィルムは分かれる。

3級:両手の指でつまんで分けないと分かれにくい。

4級:両手の指でつまむと分かれるが、塗工層が部分的に剥がれる。

5級:密着がひどく、全く分かれにくい。

尚、4級及び5級は実用上には適さない。

4.ヘイズ

耐ブロッキングテストを行って剥離したサンプルについてボイル前と沸水30分浸漬(ボイル)後にJIS K6714に準じて測定した。

5.すべり性

ASTM D1894における静摩擦係数

6.インキ接着性

大日精化工業(株)製グラビア印刷用インキラミックF220 716紅を乾燥後 $1\text{g}/\text{m}^2$ になるようにメイヤーバーで塗工し、 50°C で10秒乾燥した。常態及び湿潤時(即ち一昼夜水浸漬したあと付着水を拭き取った直後をいう、以下同じ)の試料にニチバン(株)製セロテープCT-18の粘着剤面をよく圧着した後、一端を持って急激に引き剥がし、インキの剥離率を以下の基準により評価した。

インキ剥離率(%) 評価

0 ○

0~10 ○△

10~30 △

30~80 ×

80~100 ××

7.蒸着の接着性

試験面にアルミニウムを40nm真空蒸着し、常態及び湿潤時の試料表面にニチバン(株)製セロテープCT-18の粘着剤面を蒸着面によく圧着した後、一端を持って急激に引き剥がし、蒸着の剥離を判定する。評価基準はインキ接着性の場合に同じ。

8.印刷適性

ザーンカップ#3で粘度を20秒に調整した大日精化工業(株)製のラミックF220 716紅を用い、コンベンショナル法で製版した格子グラビア175線で、 $5\mu\text{m}$ 、 $15\mu\text{m}$ 、 $22\mu\text{m}$ 、 $36\mu\text{m}$ の深さを持つグラビアシリンダーにて試験面を印刷し、インキ抜けを判定した。

9.ラミネート強度

試験面と厚さ $60\mu\text{m}$ のCPPのコロナ処理面とを、東洋モートン(株)製のドライラミネート用接着剤AD-1070A/Bを固形分換算で $4\text{g}/\text{m}^2$ 塗布してドライラミネートした後 45°C で72時間熟成した。常態及び湿潤時のサンプルについて剥離口に水を付けて引剥試験機により $100\text{mm}/\text{min}$ の速度で剥離し剥離進行時の値を読んだ。

10.ヒートシール強度

ラミネート強度と同様にしてラミネートサンプルを作り、CPP面同志でヒートシールサンプルを作る。 15mm の巾にサンプリングしたあと常態及び湿潤時のサンプルについて引張試験機 $100\text{mm}/\text{min}$ の速度で剥離しその最高強度を読んだ。

11.静圧強度

周辺をシール幅 10mm で製袋した外寸が $130\text{mm} \times 180\text{mm}$ の袋に空気が入らないように水 200ml を封入した袋を、2枚の板に挟み油圧ポンプで加圧しつつ、破袋するときのゲージ圧から静圧強度を算出した。

実施例1、2、比較例1

表1に示した日本純薬(株)製の水溶性メタクリル酸メチル共重合体に、ナガセ化成工業(株)製の水溶性ポリエポキシ化合物“デナコール”EX-614B(ソルビトールポリグリシジルエーテル)及び日本触媒化学工業(株)製の真球シリカ微粒子“シーホスター”KE-P50(平均粒子径 $0.5\mu\text{m}$)を表1に示した配合比になるように加え、水で希釈して不揮発分5%の水性塗工剤を得た。該水性塗工剤を厚さ $15\mu\text{m}$ の二軸延伸6ナイロンフィルムのコロナ処理面にメイヤーバーで塗工し、 140°C で15秒乾燥した。続いて 50°C で24時間熟成した。塗布量は $0.2\text{g}/\text{m}^2$ であった。

表1に塗工フィルムの特性を示した。本発明による実施例1及び2で得られたフィルムは透明性、耐ブロッキング性、すべり性、及び湿潤下も含めインキ接着性に優れた易接着性フィルムであったが、比較例1のものは耐ブロッキング性が不十分であった。

比較例2

実施例1に使用した水性塗工剤を塗布しないフィルムを用いたこと以外は実施例1と同様にしてインキ接着性を評価したが、表1の結果に示した様に湿潤時は劣悪であった。

実施例3~5、比較例3、4

中央理化工業(株)製の水溶製メタクリル酸メチル共重合体“リカボンド”SA-R615A($T_g 67^\circ\text{C}$)

に、ナガセ化成工業(株)製の水溶性ポリエポキシ化合物“デナコール”EX-313(グリセリンポリグリシジルエーテル)及び日本触媒化学工業(株)製の真球ベンゾグアナミン樹脂微粒子“エポスター”S-06(平均粒子径 $0.6\mu\text{m}$)の表2の配合比に加え、水で希釈して各々不揮発分3%の水溶性塗工剤を得た。該水性塗工剤を厚さ $12\mu\text{m}$ の二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムのコロナ処理面にメイヤーバー塗工し 160°C で10秒乾燥した。続いて 45°C で36時間熟成した。塗布量は $0.05\text{g}/\text{m}^2$ であった。

表2に塗工フィルムの特性を示した。本発明による実施例3～5は透明性、耐ブロッキング性、すべり性及び湿潤時も含めてラミネート強度の優れた易接着性フィルムであった。

比較例5

実施例3～5に使用した水性塗工剤を塗工しなかったフィルムを用いて、ラミネート強度を測定したが、湿潤時は全く不十分なものであった。

実施例6、7、比較例6

日本純薬工業(株)製の水溶性メタクリル酸メチル共重合体“ジュリマー”AT-718($T_g 62^{\circ}\text{C}$)に、ナガセ化成工業(株)製の水溶性ポリエポキシ化合物“デナコール”EX-421(ジグリセリンポリグリシジルエーテル)及び綜研化学(株)製の真球ポリメタクリル酸チメル微粒子MP-1000(平均粒子径 $0.4\mu\text{m}$)を表3の配合比になるように添加し、水で希釈して不揮発分4%の水溶性塗工剤を得た。該水性塗工剤を厚さ $20\mu\text{m}$ のBOPPフィルムのコロナ処理面にメイヤーバーで塗工し、 100°C で20秒乾燥した。続いて 40°C で48時間熟成した塗布量は $0.1\text{g}/\text{m}^2$ であった。表3に塗工フィルムの特性を示した。本発明による実施例6、7と透明性、耐ブロッキング性、すべり性、アルミ蒸着品の外観及び湿潤時も含めた蒸着接着も優れたものであった。

比較例7

実施例6、7に使用した水性塗工剤を塗工することなく蒸着の接着性を評価したが、湿潤時は非常に劣っていた。

実施例8～10、比較例7、8

サイデン化学(株)の水溶性メタクリル酸メチル共重合体“サイビノール”X-286-990W-13($T_g 63^{\circ}\text{C}$)に、ナガセ化成工業(株)製の水溶性ポリエポキシ化合物“デナコール”EX-851(ジエチレングリコールジグリシジルエーテル)及び微粒子として触媒化成工業(株)製の真球シリカ微粒子“OSCAL”2723(平均粒子径 $0.3\mu\text{m}$)、日本触媒化学工業(株)製の真球ベンゾグアナミン樹脂微粒子“エポスター”S-06(平均粒子径 $0.6\mu\text{m}$)、日本触媒化学工業(株)製の真球シリカ微粒子“シーホスター”KE-P100(平均粒子径 $1.0\mu\text{m}$)、綜研化学(株)製の真球ポリメタクリル酸メチル微粒子MP-1451(平均粒子径 $0.15\mu\text{m}$)、東芝シリコン(株)製の真球メチルシリコン微粒子“トスパール”120(平均粒子径 $2.0\mu\text{m}$)を表4の配合比になるように加え、水で希釈して不揮発分2%の水溶性塗工剤を得た。該水性塗工剤を実施例1で用いたのと同じ二軸延伸6ナイロンフィルムのコロナ処理面にメイヤーバーで塗工し、 120°C で15秒乾燥した。続いて 55°C で24時間熟成した。塗布量は $0.1\text{g}/\text{m}^2$ であった。

表4に塗工フィルムの特性を示した。本発明による実施例8～10は透明性、耐ブロッキング性、すべり性及び印刷適性の良好な易接着性フィルムであった。

実施例11、12、比較例9

中央理化工業(株)性の水溶性メタクリル酸メチル共重合体“リカボンド”SA-R802Aに、ナガセ化成工業(株)製の水溶性ポリエポキシ化合物“デナコール”EX-612(ソルビトールポリグリシジルエーテル)及び日本触媒化学工業(株)製の真球シリカ微粒子“シーホスター”KE-P30(平均粒子径 $0.3\mu\text{m}$)を表5の配合になるように加え、水で希釈して不揮発分1%、3%、0.2%の水溶性塗工剤を得た。

これらの水性塗工剤を実施例1で用いたのと同じ二軸延伸6ナイロンフィルムのコロナ処理面にメイヤーバーで該水性塗工剤を塗工し 130°C で15秒乾燥した。続いて 45°C で48時間熟成した。塗布量は表5の通りであった。本発明による実施例11、12は透明性、耐ブロッキング性、すべり性及び湿潤時も含めたヒートシール強度の優れた易接着性フィルムであった。

比較例10

実施例11、12で使用した水性塗工剤を塗工しないものについてヒートシール強度を測定したが、湿潤時は実用に耐えないものであった。

実施例13

相対粘度3.5の6ナイロン樹脂をリングダイより溶融押出し、内外水冷マンドレルで冷却して厚さ $150\mu\text{m}$ のチューブ状フィルムを得た。チューブ状フィルムの外面に実施例11、12に使用した

配合比で不揮発分7%の水性塗工剤をディップコーターで延伸後の塗布量が 0.05g/m^2 となるようにインラインで塗工し乾燥した。該チューブフィルムを低速ニップロールと高速ニップロールの速度差及びその間に存在する空気圧によりMD方向とTD方向に同時に二軸延伸した。その後チューブを折り畳んでテンターオープンにて 210°C で10秒間熱固定し、厚さ $15\mu\text{m}$ のフィルムを得、その両耳を切除して平面フィルムとし、2本のロールに巻取った。

このインライン塗工面をA面、反対面をB面し、このB面に前記水性塗工剤を水で希釈し不揮発分を2%にしてスクウィズロールコーターにてB面にオフラインで塗布し、 140°C で15秒乾燥し、ロール状に巻取った。B面の塗布量も 0.05g/m^2 であった。該ロールを 40°C で48時間熟成した後、そのB面に厚さ $12\mu\text{m}$ のBOPEstフィルムのコロナ処理面を、またA面に厚さ $60\mu\text{m}$ のCPPのコロナ処理面を、各々、東洋モートン(株)製ドライミネート用接着剤AD-1070A/Bを固形分換算で 4g/m^2 を用いてドライミネートした後 45°C で72時間熟成した。常態及び $120^\circ\text{C} \times 30$ 分のレトルト直後の静圧強度は各々 1200kg 及び 1000kg であり良好なものであった。

比較例11

実施例1で用いたのと同じ二軸延伸6ナイロンフィルムの両面コロナ処理品を用いて水性塗工剤を用いないフィルムを中間層として実施例13と同様にして3層ドライミネートフィルムを作り静圧強度を測定した。常態及び $120^\circ\text{C} 30$ 分レトルト直後の値は各々 1180kg 及び 560kg でありレトルトにより静圧強度は大巾に低下し、実用に耐えないものであった。

表

1

例	水性塗工剤の構成				塗工フィルムの特性				
	水溶性共重合体 商品名	Tg ($^\circ\text{C}$)	微粒子 の平均 粒子径 (μm)	配合比 共重合体/エポ キシ化合物/微 粒子	塗布 量 (g/m^2)	ヘイズ (%) 常態/ボ イル後	耐フ ロツ キング 性	すべり性 コート面/ 非コート面	インキ接着 常態/湿潤
実施例1	ジュリマーAT-710B	48	0.5	70/30/0.4	0.2	1.8/1.9	3	0.35	O/O
実施例2	ジュリマーAT-613	73	0.5	70/30/0.4	0.2	1.6/1.6	2	0.29	O/O
比較例1	ジュリマーAT-520	38	0.5	70/30/0.4	0.2	2.6/2.8	4	0.49	O/O
比較例2	なし					1.9/1.9	—	0.83	O/xx

表

2

例	水性塗工剤の構成				塗工フィルムの特性				
	水溶性共重合体 商品名	Tg ($^\circ\text{C}$)	微粒子 の平均 粒子径 (μm)	配合比 共重合体/エポ キシ化合物/微 粒子	塗布 量 (g/m^2)	ヘイズ (%) 常態/ボ イル後	耐フ ロツ キング 性	すべり性 コート面/ 非コート面	ラミネート 度 常態/湿潤 (g/15mm)
実施例3	リカボンDSA-R615A	67	0.6	97/3/0.2	0.05	3.0/3.0	1	0.28	820/200
実施例4	リカボンDSA-R615A	67	0.6	80/20/0.2	0.05	3.1/3.2	2	0.30	870/220
実施例5	リカボンDSA-R615A	67	0.6	60/40/0.2	0.05	3.5/3.7	3	0.33	900/250
比較例3	リカボンDSA-R615A	67	0.6	99/1/0.2	0.05	3.0/3.0	1	0.27	600/60
比較例4	リカボンDSA-R615A	67	0.6	40/60/0.2	0.05	4.3/4.5	4	0.41	920/260
比較例5	なし					3.4/3.4	—	0.62	800/50

表

3

例	水性塗工剤の構成					塗工フィルムの特性				
	水溶性共重合体		微粒子の平均 粒子径 (μm)	配合比 共重合体/エ ポキシ化合物 /微粒子	塗布 量 (g/m^2)	ヘイズ (%) 常態/ボ イル後	耐フ ロツ キン グ性	すべり性 コート面/ 非コート面	アル ミ箔 との外 観	接着 性 常時/湿 時
	商品名	T _g ($^{\circ}\text{C}$)								
実施例6	ジュリマ-AT-718	62	0.4	80/20/0.15	0.1	1.9/2.0	3	0.43	良好	○/○
実施例7	ジュリマ AT 718	62	0.4	80/20/0.5	0.1	1.7/1.8	2	0.32	良好	○/○
比較例6	ジュリマ-AT-718	62	0.4	80/20/0.05	0.1	2.5/2.7	4	0.88	光沢 斑あり	○/○
比較例7	なし					1.3/1.3	—	0.65	良好	○△/×

表

4

例	水性塗工剤の構成					塗工フィルムの特性			
	水溶性共重合体		微粒子の平均 粒子径 (μm)	配合比 共重合体/エ ポキシ化合 物/微粒子	塗布 量 (g/m^2)	ヘイズ (%) 常態/ボ イル後	耐フ ロツ キン グ性	すべり性 コート面/ 非コート面	印刷適性
	商品名	T _g ($^{\circ}\text{C}$)							
実施例 8	X-286-990W-13	63	0.3	90/10/0.5	0.1	1.9/1.9	3	0.28	良好
実施例 9	X-286-990W-13	63	0.6	90/10/0.5	0.1	1.5/1.5	2	0.28	良好
実施例10	X-286-990W-13	63	1.0	90/10/0.5	0.1	1.4/1.4	1	0.29	良好
比較例 7	X-286-990W-13	63	0.15	90/10/0.5	0.1	2.7/2.8	4	0.40	良好
比較例 8	X-286-990W-13	63	2.0	90/10/0.5	0.1	1.4/1.4	1	0.31	版深5 μm 部 インキ抜け り

表

5

例	水性塗工剤の構成					塗工フィルムの特性			
	水溶性共重合体		微粒子の平均 粒子径 (μm)	配合比 共重合体/エ ポキシ化合 物/微粒子	塗布 量 (g/m^2)	ヘイズ (%) 常態/ボ イル後	耐フ ロツ キン グ性	すべり性 コート面/ 非コート面	ヒートシー 強度 ($\text{kg}/15\text{mm}$ 幅 前後/3秒間)
	商品名	T _g ($^{\circ}\text{C}$)							
実施例11	リガボン FSA-R802A	57	0.3	75/25/0.7	0.02	1.9/1.9	1	0.33	5.7/4.3
実施例12	リガボン FSA-R802A	57	0.3	75/25/0.7	0.08	1.5/1.5	1	0.29	5.9/4.8
比較例 9	リガボン FSA-R802A	57	0.3	75/25/0.7	0.005	1.4/1.4	1	0.38	5.5/3.1
比較例10	なし					1.9/1.9	—	0.83	5.8/2.7